

3/7/5 (Item 5 from file: 351)  
DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

007910366

WPI Acc No: 1989-175478/ 198924

Plate for planography - contains electrophotographic photoreceptor with electroconductive support and photoconductive layer contg. zinc oxide, binder resin

Patent Assignee: FUJI PHOTO FILM CO LTD (FUJF )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
-----------	------	------	-------------	------	------	------

JP 1114861	A	19890508	JP 87270309	A	19871028	198924 B
------------	---	----------	-------------	---	----------	----------

Priority Applications (No Type Date): JP 87270309 A 19871028

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 1114861	A	11		

Abstract (Basic): JP 1114861 A

Plate for planographic printing use contg. electrophotographic photoreceptor comprises electroconductive support and photoconductive layer contg. zinc oxide and binder resin. At least one of the binder resins contained in the photoconductive layer has at least one kind of substit. gp. of general formula -CON(R1)SO<sub>2</sub>-R<sub>2</sub> (I) or -CON(R3)SO<sub>2</sub>-R<sub>4</sub> (II) in mol. (where, R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> = each independently, H or aliphatic gp. R<sub>2</sub> and R<sub>4</sub> = aliphatic or aromatic gp.).

USE/ADVANTAGE - The plate is useful for making offset printing plate by electrophotographic direct plate making method. The plate has photoconductive layer having good electrostatic characteristics and the surface of the plate has good flatness. Copy image formed has superior sharpness and is free from greasing. The contact angle of water to the plate treated with etching soln. is small, i.e. hygroscopicity is high.

Derwent Class: A89; G08; P75; P83

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平1-114861

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)5月8日

G 03 G 13/28  
B 41 N 1/14

7256-2H  
6920-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全11頁)

⑮ 発明の名称 電子写真式平版印刷用原版

⑯ 特 願 昭62-270309

⑰ 出 願 昭62(1987)10月28日

⑱ 発 明 者 加 藤 栄 一 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フィルム株式会社内

⑲ 発 明 者 石 井 一 夫 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フィルム株式会社内

⑳ 出 願 人 富士写真フィルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地

㉑ 代 理 人 弁理士 佐々木 清隆 外3名

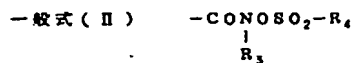
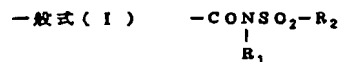
明 細 書

1. 発明の名称

電子写真式平版印刷用原版

2. 特許請求の範囲

導電性支持体上に、少なくとも1層の光導電性酸化亜鉛と結着樹脂とを含有する光導電層を設けて成る電子写真感光体を利用した平版印刷用原版において、前記結着樹脂の少なくとも1種が下記一般式(I)及び/又は一般式(II)で表わされる置換基を少なくとも1種有するものであることを特徴とする電子写真式平版印刷用原版。



式中、R<sub>1</sub>、R<sub>3</sub>は各々水素原子又は脂肪族基を、R<sub>2</sub>、R<sub>4</sub>は各々脂肪族基又は芳香族基を表わす。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、電子写真式平版印刷用原版に関し、

特に静電特性が向上し、地汚れの発生を全く生じさせない電子写真式平版印刷用原版に関する。

〔従来の技術〕

電子写真感光体の代表的なものとして、支持体上に光導電層が形成されている感光体及び表面に絶縁層を備えた感光体があり、広く用いられている。

支持体と少なくとも1つの光導電層から構成される感光体は、最も一般的な電子写真プロセスによる、即ち帯電、画像露光及び現像、更に必要に応じて転写による画像形成に用いられる。

更には、ダイレクト製版用のオフセット原版として電子写真感光体を用いる方法が広く実用されている。特に近年、ダイレクト電子写真平版は数百枚から数千枚程度の印刷枚数で高画質の印刷物を印刷する方式として重要となつてきている。

電子写真感光体の光導電層を形成するために使用する結合剤は、それ自体の成膜性および光導電性粉体の結合剤中への分散能力が優れるとともに、

形成された記録体層の基材に対する接着性が良好であり、しかも記録体層の光導電層は帯電能力に優れ、暗減衰が小さく、光減衰が大きく、前露光疲労が少なく、且つ、撮影時の湿度の変化によつてこれら特性を安定に保持していることが必要である等の各種の静電特性および優れた撮像性を具備する必要がある。

古くから結合剤に用いる樹脂として、例えばシリコン樹脂(特公昭34-6670号)、ステレン-アタジエン樹脂(特公昭35-1960号)、アルキッド樹脂、マレイン酸樹脂、ポリアミド(特公昭35-11219号)、酢酸ビニル樹脂(特公昭41-2425号)、酢酸ビニル共重合体(特公昭41-2426号)、アクリル樹脂(特公昭35-11216号)、アクリル酸エステル共重合体(例えば特公昭35-11219号、特公昭36-8510号、特公昭41-13946号等)等が知られている。

しかし、これらの樹脂を用いた電子写真感光材料においては、1)光導電性粉体との親和性が不足

し、塗工液の分散性が不良となる、2)光導電層の帯電性が低い、3)複写画像の画像部(特に網点再現性・解像力)の品質が悪い、4)複写画像作成時の環境(例えば高温高湿、低温低湿等)にその画質が影響されやすい、等のいずれかの問題があつた。

光導電層の静電特性の改良方法として種々の方法が提案されており、その1つの方法として、例えば、芳香族環又はフラン環にカルボキシ基又はニトロ基を含有する化合物、あるいはジカルボン酸の無水物を更に組合せて、光導電層に共存させる方法が特公昭42-6878号及び特公昭45-3073号に開示されている。しかし、これらの方法によつて改良された感光材料でもその静電特性は充分でなく、特に光減衰特性の優れたものは得られていない。そこでこの感光材料の感度不足を改良するために、光導電層中に増感色素を多量に加える方法が従来とられてきたが、このような方法によつて作製された感光材料は、白色度が著しく劣化し、記録体としての品質低下を生

じ、場合によつては感光材料の暗減衰の劣化を起こし、充分な複写画像が得られなくなつてしまうという問題を有していた。

一方、光導電層に用いる結着樹脂として樹脂の平均分子量を調節して用いる方法が特開昭60-10254号に開示されている。即ち、酸価4~50のアクリル樹脂で平均分子量が $10^3 \sim 10^4$ の分布の成分のものと、 $10^4 \sim 2 \times 10^5$ の分布の成分のものを併用することにより、静電特性(特にPPC感光体としての繰返し再現性)、耐湿性等を改良する技術が記載されている。

更に、電子写真感光体を用いた平版印刷用原版の研究が鋭意行なわれており、電子写真感光体としての静電特性と印刷原版としての印刷特性を両立させた光導電層用の結着樹脂として、例えば、特公昭50-31011号では、フマル酸存在下で(メタ)アクリレート系モノマーと他のモノマーと共重合させた、 $M_w 1.8 \times 10^3 \sim 10^4$ で $T_g 10 \sim 80^\circ\text{C}$ の樹脂と、(メタ)アクリレート系モノマーとフマル酸以外の他のモノマーとから成

る共重合体とを併用したもの、又特開昭53-54027号では、カルボン酸基をエステル結合から少なくとも原子数7個離れて有する置換基をもつ(メタ)アクリル酸エステルを含む三元共重合体を用いるもの、又特開昭54-20735号・特開昭57-202544号では、アクリル酸及びヒドロキシエチル(メタ)アクリレートを含む4元又は5元共重合体を用いるもの、又特開昭58-68046号では、炭素数6~12のアルキル基を置換基とする(メタ)アクリル酸エステル及びカルボン酸含有のビニルモノマーを含む3元共重合体を用いるもの等が光導電層の不感脂化性の向上に効果があると記載されている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら、上記した静電特性、耐湿特性に効果があるとされる樹脂であつても、現実に評価してみると特に帯電性、暗電荷保持性、光感度の如き静電特性、光導電層の平滑性等に問題があり、実用上満足できるものではなかつた。

又、電子写真式平版印刷用原版として開発され

たとする結着樹脂においても、現実に評価してみると前記の静電特性、印刷物の地汚れ、等に問題があった。

本発明は、以上の様な従来の電子写真感光体の有する問題点を改良するものである。

本発明の目的は、静電特性（特に暗電荷保持性及び光感度）が向上し、原面に対し忠実な複写画像を再現する高画質の電子写真感光体を提供することである。

本発明の他の目的は、複写画像形成時の環境が低温低湿あるいは高温高湿の如く変動した場合でも、鮮明で良質な画像を有する電子写真感光体を提供することである。

本発明の他の目的は、電子写真式平版印刷原板として地汚れの発生を全く生じさせない印刷物を与える平版印刷版を提供することである。

本発明の他の目的は併用し得る増感色素の種類による影響を受けにくい電子写真感光体を提供することにある。

〔問題点を解決するための手段〕

ル基、ヘキシル基、オクタル基、デシル基、2-クロロエチル基、2-ブロモエチル基、2-メトキシエチル基、3-クロロプロピル基、3-メトキシプロピル基等）、炭素数7～12の置換されてもよいアラルキル基（例えばベンジル基、フェネチル基、3-フェニルプロピル基、メチルベンジル基、クロロベンジル基、メトキシベンジル基等）等を含む。

$R_1$ 、 $R_2$ は各々炭素数1～12の置換されてもよいアルキル基（例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクタル基、デシル基、ドデシル基、4-クロロブチル基、4-メトキシブチル基、3-ブロモプロピル基、6-ブロモヘキシル基、6-メトキシヘキシル基、4-メトキシカルボニルブチル基、10-ブロモデシル基、等）、炭素数7～12の置換されてもよいアラルキル基（例えばベンジル基、フェネチル基、3-フェニルプロピル基、メチルベンジル基、クロロベンジル基、メトキシベンジル基、メトキシカルボニルベンジル基等）又はアリール基

前記の問題点は、導電性支持体上に、少なくとも1層の光導電性酸化亜鉛と結着樹脂とを含有する光導電層を設けて成る電子写真感光体を利用した平版印刷用原板において、前記結着樹脂の少なくとも1種が下記一般式(I)及び/又は一般式(II)で表わされる置換基を少なくとも1種有するものであることを特徴とする電子写真式平版印刷用原板によつて達成される。



式中、 $R_1$ 、 $R_2$ は各々水素原子又は脂肪族基を、 $R_3$ 、 $R_4$ は各々脂肪族基又は芳香族基を表わす。

前記一般式(I)及び一般式(II)について詳細に説明すると、好ましくは、式(I)(II)中、 $R_1$ 、 $R_3$ は、各々水素原子又は炭素数1～12の置換されてもよいアルキル基、（例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘブチル基、ペンチル基、

（例えばフェニル基、ナフチル基、トリル基、シリル基、メシチル基、メトキシフェニル基、クロロフェニル基、シアノフェニル基、メタンスルホンフェニル基等）を表わす。

本発明に使用される結着樹脂は、上記一般式(II)及び/又は一般式(I)で表わされる置換基を含有する樹脂である。結着樹脂の重量平均分子量は $10^3 \sim 5 \times 10^5$ の範囲のものが好ましいがより好ましくは $5 \times 10^3 \sim 10^5$ である。

該樹脂のガラス転移点は $-10^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ の範囲のものが好ましいが、より好ましくは $-5^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ である。

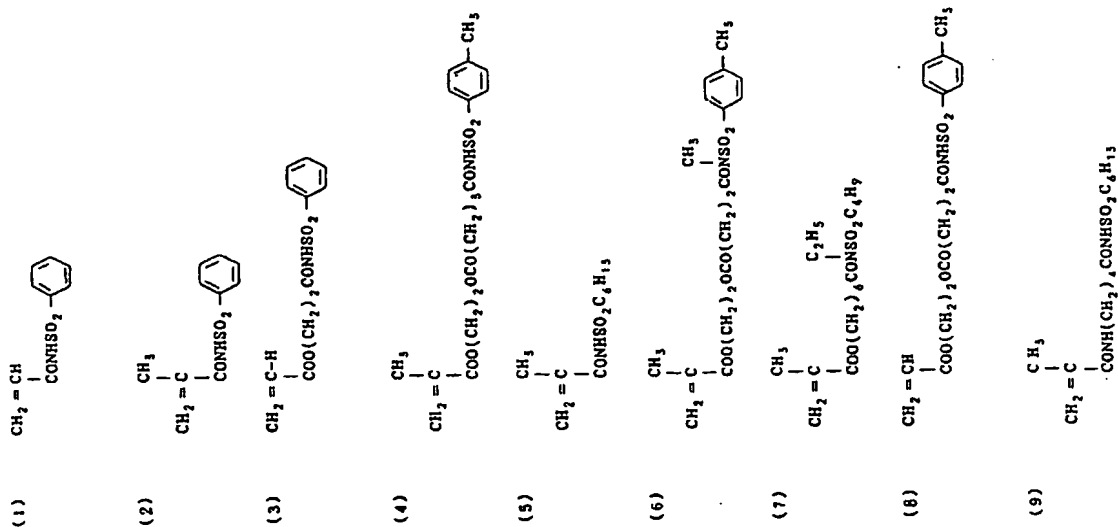
該樹脂を得るには合成樹脂に高分子反応により一般式(I)及び/又は一般式(II)で表わされる置換基を導入する方法と一般式(I)及び/又は一般式(II)で表わされる置換基を有する単量体を重合させて重合体を得る方法とがあるが、後者の方法が実質的である。後者の方法では前記置換基を有する単量体単独を重合させることもできるが、前記置換基を有する単量体に前記置換基を有さない

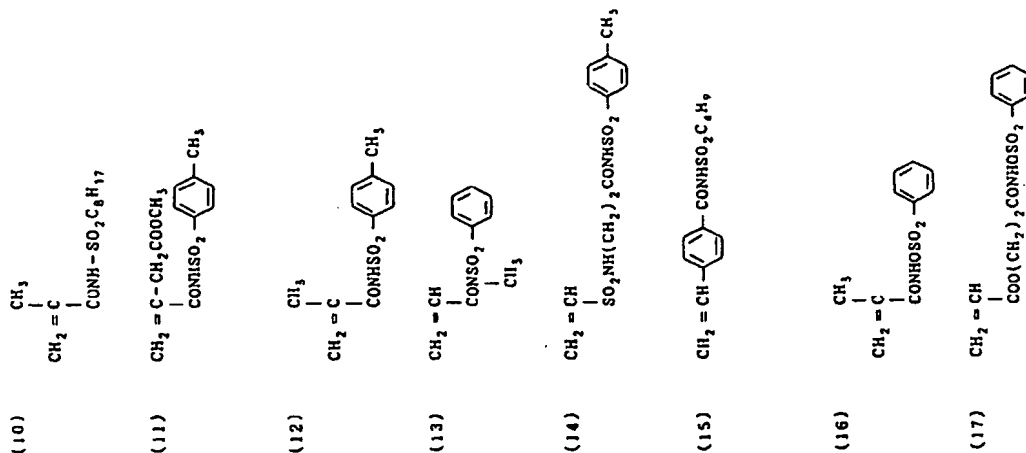
他の単量体を共重合させて共重合体を得る方法を取ることもでき、この方が実用的である。

前記の共重合体とする場合、前記置換基を有する単量体の含有割合は1～15重量%であることが好ましく、より好ましくは2～10重量%である。

前記置換基を有する単量体の含有量が全樹脂量中の15重量%を超えると、酸化亜鉛含有光導電層の表面平滑性が粗面化し、帯電性等の電子写真特性も低下する。一方1重量%より少ない場合、オフセットマスター原版として用いた場合に不感脂化処理液による不感脂化処理の効果が充分でなくなる。

以下に、一般式(I)及び/又は一般式(II)で表わされる置換基を有する単量体の具体例を挙げる。但し、本発明の範囲はこれに限定されるものではない。

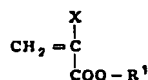




酸共重合体において、酸性基として $-\text{PO}_3\text{H}$ 基、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 基及び／又は $-\text{COOH}$ 基を含有する共重合成分を0.05～5重量%含有させてもよい。

更に具体的には、下記一般式(Ⅲ)で示される単塩体を共重合体成分として、その総量で30重量%以上含有する(メタ)アクリル系共重合体を本発明の樹脂の例として挙げることができる。

一般式(Ⅲ)



一般式(Ⅲ)において、Xは、水素原子、ハロゲン原子(例えばクロロ原子、ブromo原子)、シアノ基又は炭素数1～4のアルキル基を表わす。R<sup>1</sup>は、炭素数1～18の置換されていてもよいアルキル基(例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、2-メトキシエチル基、2-エトキシエ

チル基等)、炭素数2～18の置換されていてもよいアルケニル基(例えばビニル基、アリル基、イソプロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基、ヘプタニル基、オクテニル基等)、炭素数7～12の置換されていてもよいアラルキル基(例えばベンジル基、フェネチル基、メトキシベンジル基、エトキシベンジル基、メチルベンジル基等)、炭素数5～8の置換されていてもよいシクロアルキル基(例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等)、アリール基(例えばフェニル基、トリル基、キシル基、メンチル基、ナフチル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、クロロフェニル基、ジクロロフェニル基等)を表わす。

前記した「酸性基を含有する共重合体成分」は例えば一般式(Ⅲ)と共重合し得る、該酸性基を含有するビニル系化合物であればいずれでもよく、例えば、高分子学会編「高分子データ・ハンドブック〔基礎編〕」培風館(1986年)等に記載されている。具体的には、アクリル酸、α及び／

又はβ置換アクリル酸(例えばα-アセトキシ体、α-アセトキシメチル体、α-(2-アミノ)メチル体、α-クロロ体、α-ブロモ体、α-フロロ体、α-トリブチルシリル体、α-シアノ体、β-クロロ体、β-ブロモ体、α-クロロ-β-メトキシ体、α,β-ジクロロ体等)、メタクリル酸、イタコン酸、イタコン基半エステル類、イタコン酸半アミド類、クロトン酸、2-アルケニルカルボン酸類(例えば2-ペンテン酸、2-メチル-2-ヘキセン酸、2-オクタン酸、4-メチル-2-ヘキセン酸、4-エチル-2-オクタン酸等)、マレイン酸、マレイン酸半エステル類、マレイン酸半アミド類、ビニルベンゼンカルボン酸、ビニルベンゼンスルホン酸、ビニルスルホン酸、ビニルホスホ酸、ジカルボン酸類のビニル基又はアリル基の半エステル誘導体、及びこれらのカルボン酸又はスルホン酸のエステル誘導体、アミド誘導体の置換基中に該酸性基を含有する化合物等が挙げられる。

更に、本発明で使用する結着樹脂は、一般式(II)

リル樹脂等が挙げられ、具体的には、栗田隆治；石渡次郎、高分子17、278(1968年)、宮本晴視；武井秀彦、イメージング1973(№8)9等の総説引例光導電層に用いる結着樹脂の公知材料等が挙げられる。

更に、本発明の樹脂を用いた感光体は、低温低湿～高温高湿と環境が大きく変動しても、複写画像の画質は鮮明であり且つ地カブリも認められないものを提供するものである。

光導電性酸化亜鉛に対して用いる結着樹脂の総量は、光導電体100重量部に対して結着樹脂を10～100重量部なる割合、好ましくは15～50重量部なる割合で使用する。

本発明では、必要に応じて各種の色素を分光増感剤として併用することができる。例えば、宮本晴視；武井秀彦、イメージング1973(№8)第12頁、C.J.Young等、RCA Review 15、469(1954)、清田航平等、電気通信学会論文誌J 63-C(№2)、97(1980)、原崎勇次郎、工業化学雑誌66、78及び188

及び／又は一般式(II)で表わされる置換基を有する単量体、前記した一般式(II)の単量体及び該酸性基を含有した単量体とともに、これら以外の他の単量体を共重合成分として含有してもよい。

例えば、α-オレフィン類、アルカン酸ビニル又はアリルエステル類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ビニルエーテル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、スチレン類、複素環ビニル類(例えばビニルピロリドン、ビニルピリジン、ビニルイミダゾール、ビニルチオフエン、ビニルイミダゾリン、ビニルピラゾール、ビニル-ジオキサソ、ビニルキリン、ビニルテアゾール、ビニル-オキサジン等)等が挙げられる。特に酢酸ビニル、酢酸アリル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、スチレン類等は、膜強度向上の点から好ましい成分である。

本発明に使用される樹脂とともに、従来公知の樹脂を併用することができる。例えば、シリコン樹脂、アルキッド樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン-ブタジエン樹脂、アク

(1963)、谷忠昭、日本写真学会誌35、208(1972)等の総説引例のカーボニウム系色素、ジフェニルメタン色素、トリフェニルメタン色素、キサンテン系色素、フタレイン系色素、ポリメチン色素(例えばオキソノール色素、メロシアン色素、シアニン色素、ロダシアン色素、スチリル色素等)、フタロシアン色素(金属を含有していてもよい)等が挙げられる。

更に具体的には、カーボニウム系色素、トリフェニルメタン系色素、キサンテン系色素、フタレイン系色素を中心に用いたものとしては、特開昭51-452号、特開昭50-90334号、特開昭50-114227号、特開昭53-39130号、特開昭53-82353号、米国特許第3052540号、米国特許第4054450号、特開昭57-16456号等に記載のものが挙げられる。

オキソノール色素、メロシアン色素、シアニン色素、ロダシアン色素等のポリメチン色素としては、F.M.Hammer、「The Cyanine Dyes and

Related Compounds」等に記載の色素類が使用可能であり、更に具体的には、米国特許第3047384号、米国特許第3110591号、米国特許第3121008号、米国特許第3125447号、米国特許第3128179号、米国特許第3132942号、米国特許第3622317号、英国特許第1226892号、英国特許第1309274号、英国特許第1405898号、特公昭48-7814号、特公昭55-18892号等に記載の色素が挙げられる。

更に、700nm以上の長波長の近赤外～赤外光域を分光増感するポリメチン色素として、特開昭47-840号、特開昭47-44180号、特公昭51-41061号、特開昭49-5034号、特開昭49-45122号、特開昭57-46245号、特開昭56-35141号、特開昭57-157254号、特開昭61-26044号、特開昭61-27551号、米国特許第3619154号、米国特許第4175956号、「Research Disclosure」1982年、216、

本発明による光導電層は、従来公知の支持体上に設けることができる。一般に言つて電子写真感光層の支持体は、導電性であることが好ましく、導電性支持体としては、従来と全く同様、例えば、金属、紙、プラスチックシート等の基体に低抵抗性物質を含浸させるなどして導電処理したもの、基体の裏面（感光層を設ける面と反対面）に導電性を付与し、更にはカール防止を図る等の目的で少なくとも1層以上をコートしたもの、前記支持体の裏面に耐水性接着層を設けたもの、前記支持体の表面層に必要な応じて少なくとも1層以上のプレコート層が設けられたもの、M等を蒸着した基体導電化プラスチックを紙にラミネートしたもの等、が使用できる。

具体的に、導電性基体あるいは導電化材料の例として、坂本幸男、電子写真、14、(No.1)、第2～11頁(1975)、森賀弘之、「入門特殊紙の化学」高分子刊行会(1975)、M.F. Hoover, J. Macromol. Sci. Chem. A-4(6)、第1327～1417頁(1970)等に記載され

第117～118頁等に記載のものが挙げられる。

本発明の感光体は種々の増感色素を併用させても、その性能が増感色素により変動しにくい点でも優れている。

更には、必要に応じて、化学増感剤等の従来知られている電子写真感光層用各種添加剤を併用することもできる。例えば、前記した総説：イメージング1973(No.8)第12頁等の総説引例の電子受容性化合物(例えばハロゲン、ベンゾキノン、クラニル、酸無水物、有機カルボン酸等)、小門宏等、「最近の光導電材料と感光体の開発・実用化」第4章～第6章：日本科学情報出版部(1986年)の総説引例のポリアリーール化合物、ヒンダートフェノール化合物、p-フェニレンジアミン化合物等が挙げられる。

これら各種添加剤の添加量は特に限定的ではないが、通常光導電体100重量部に対して0.0001～2.0重量部である。

光導電層の厚さは1～100μ、特に10～50μ、が好適である。

ているもの等を用いる。

#### 【実施例】

以下に本発明の実施態様を例示するが、本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

#### 合成例1

ブチルメタクリレート90g、本発明の化合物例(4)の単量体10g、メタクリル酸0.5g及びトルエン200gの混合溶液を窒素気流下、75℃の温度に加熱した後、アゾビスイソブチロニトリル1.0gを加え、8時間反応させた。得られた共重合体(I)の重量平均分子量は43000、ガラス転移点は42℃であつた。

#### 合成例2

ブチルメタクリレート100g、メタクリル酸0.5g及びトルエン200gの混合溶液を窒素気流下75℃の温度に加熱した後、アゾビスイソブチロニトリル1.0gを加え8時間反応させた。得られた共重合体(II)の重量平均分子量は45000、ガラス転移点は48℃であつた。

#### 合成例3



ブチルメタクリレート 90 g、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 10 g、メタクリル酸 0.5 g 及びトルエン 200 g の混合溶液を窒素気流下 75℃ の温度に加熱した後、アゾビスイソブチロニトリル 1.0 g を加え、10 時間反応させた。得られた共重合体 (III) の重量平均分子量は 42000、ガラス転移点は 43℃ であった。

#### 合成例 4

ブチルメタクリレート 80 g、本発明の化合物例 (5) の単量体 20 g 及びトルエン 200 g の混合溶液を、合成例 1 と同一の条件で反応させた。得られた共重合体 (IV) の重量平均分子量は 43000、ガラス転移点は 40℃ であった。

#### 実施例 1

合成例 1 で製造した共重合体 (I) 40 g (固形分量として)、酸化亜鉛 200 g、ローズベンガル 0.05 g 及びトルエン 300 g の混合物をボールミル中で 2 時間分散して感光層形成物を調整し、これを導電処理した紙に、乾燥付着量が 22 g/m<sup>2</sup> となる様にワイヤーバーで塗布し、110℃ で

1 分間乾燥した。次いで暗所で 20℃、65%RH の条件下で 24 時間放置することにより電子写真感光体を作製した。

#### 比較例 A

実施例 1 で用いた共重合体 (I) の代わりに合成例 2 で製造した共重合体 (II) 40 g (固形分量として) を用いる以外は実施例 1 と同様にして比較用電子写真感光体 A を製造した。

#### 比較例 B

実施例 1 で用いた共重合体 (I) の代わりに合成例 3 で製造した共重合体 (III) 40 g (固形分量として) を用いる以外は実施例 1 と同様にして比較用電子写真感光体 B を製造した。

これらの感光材料の皮膜性 (表面の平滑度)、静電帯性、増像性及び環境条件を 30℃、80%RH とした時の増像性を調べた。更に、これらの感光材料をオフセットマスター用原版として用いた時の光導電層の不感脂化性 (不感脂化処理後の光導電層の水との接触角で表わす) 及び印刷性 (地汚れ、耐刷性等) を調べた。

増像性及び印刷性は、全自動製版 ELP 404V (富士写真フイルム製) に現像剤 ELP-T を用いて露光・現像処理して画像を形成し、不感脂化液 ELP-E を用いてエッチングプロセッサでエッチングして得られた平版印刷版を用いて調べた (なお、印刷機にはハマダスター製ハマダスター 800SX 型を用いた)。

以上の結果をまとめて、表-1 に示す。

表-1

	実施例 I	比較例 A	比較例 B
注 1) 光導電層の平滑性 ( $\mu\text{m}/\alpha$ )	8.1	8.3	8.5
注 2) 静電特性 $V_0(-V)$	570	530	550
DRR (%)	90	85	85
$E_1/10$ ( $\mu\text{W}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ )	8.1	8.0	8.0
注 3) 撮像性 I: (20°C, 65%) II: (30°C, 80%)	○	○	○
注 4) 水との接触角 (度)	14	25	15
注 5) 印刷物の地汚れ I II	○	X~△	○
注 6) 耐腐性	○	X	○
	10000枚でも 汚れない		10000枚でも 汚れない

表-1に記した評価項目の実施の態様は以下の通りである。

注 1) 光導電層の平滑性:

得られた感光材料は、ベック平滑度試験機(型谷理工製)を用い、空気容量1 $\alpha$ の条件にて、その平滑度( $\mu\text{m}/\alpha$ )を測定した。

注 2) 静電特性:

温度20℃、65%RHの暗室中で、各感光材料にペーパーアナライザー(川口電機製ペーパーアナライザーSP-428型)を用いて6KVで20秒間コロナ放電をさせた後、10秒間放置し、この時の表面電位 $V_{10}$ を測定した。次いでそのまま暗中で60秒間静置した後の電位 $V_{70}$ を測定し、60秒間暗減させた後の電位の保持性、即ち、暗減保持率[DRR(%)]を、( $V_{70}/V_{10}$ ) $\times 100$ (%)で求めた。又、コロナ放電により光導電層表面を-400Vに帯電させた後、該光導電層表面を照度2.0ルクスの可視光で照射し、表面電位( $V_{10}$ )が1/10に減衰するまでの時間を求め、これから露光量 $E_1/10$ (ルクス

・秒)を算出する。

注 3) 撮像性:

各感光材料を以下の環境条件で1昼夜放置した後、全自動製版機ELP-404V(富士写真フィルム製)で製版して得られた複写画像(カブリ、画像の画質)を目視評価した。撮像時の環境条件は、20℃65%RH(I)と30℃80%RH(II)で実施した。

注 4) 水との接触角:

各感光材料を不感脂化処理液ELP-E(富士写真フィルム製)を用いて、エンタングプロセッサに1回通して光導電層表面を不感脂化処理した後、これに蒸留水2 $\mu\text{L}$ の水滴を乗せ、形成された水との接触角をゴニオメーターで測定する。

注 5) 印刷物の地汚れ:

各感光材料を全自動製版機ELP404V(富士写真フィルム製)で製版してトナー画像を形成し、上記(注3)と同条件で不感脂化処理し、これをオフセットマスターとしてオフセット印刷機(ハダスター製ハダスター800SX型)

にかけ上質紙上に500枚印刷し、全印刷物の地汚れⅠとする。

印刷物の地汚れⅡは、不感脂化処理液を5倍に希釈し、且つ、印刷時の塗し水を2倍に希釈した他は、前記の地汚れⅠと同様の方法で試験する。Ⅱの場合は、Ⅰよりも厳しい条件で印刷したことに相当する。

注6) 耐刷性:

上記注5)の印刷汚れⅠの評価条件で各感光材料を処理し、印刷物の非画像部の地汚れ及び画像部の画質に問題が生じないで印刷できる枚数を示す(印刷枚数が多い程、耐刷性が良好なことを表わす。)

注7) D.M.(画像濃度):

ベタ部分のトナー画像濃度でMax値を示す(マクベス反射濃度計で測定できる)。

表-1に示す様に、本発明の感光材料は、光導電層の平滑性及び静電特性が良好で、実際の複写画像も地カブリがなく複写画質も鮮明であつた。

本発明、比較例A及びBの感光材料は、光導電

層表面の平滑性及び静電特性はいずれも良好であつた。

しかし(30℃、80%RH)の環境での複写画像は、本発明及び比較例Aのものは、常温常湿と殆んど変化ない画質であつたが、比較例Bのものは、画像部のD.M.が低くなり、且つ非画像部のカブリが発生した。

更に、不感脂化液で不感脂化処理した各感光材料の水との接触角は、本発明の材料及び比較例Bがその値が小さく、比較例Aの材料は15°以上と大きくなつた(通常、接触角の値が小さい程、親水性が高い)。又、これらをオフセット印刷用マスタープレートとして印刷してみると、非画像部の地汚れの発生しない、良好なものは、本発明及び比較例Bのプレートであつた。

しかし高温高湿下で作製した比較例Bのプレートを用いて印刷した所、印刷物の非画像部の地汚れが最初から発生した。

更に、本発明のプレートは1万枚印刷しても、印刷物の画質は良好で地汚れも発生しなかつた。

以上の事実より、本発明の感光材料は、電子写真特性を満足し且つ地汚れの発生しない印刷物をしかも多数枚得るオフセット印刷用マスタープレートとして極めて優れたものであつた。

実施例2

合成例(4)で製造した共重合体(N)20g(固形分量として)、[エチルメタクリレート/アクリル酸(99/1)重量組成比]共重合体20g、酸化亜鉛200g、ローズベンガル0.05g、無水フタル酸0.02g及びトルエン300gの混合物を用いた他は、実施例1と同様に操作し電子写真感光体を作成した。これを実施例1と同様に、全自動製版機ELP404Vで製版した所、得られたオフセット印刷用マスタープレートの濃度は1.0以上で画質は鮮明であつた。更に、エッチング処理をして、印刷機で印刷した所、一万枚印刷後の印刷物は、非画像部のカブリがなく、画像も鮮明であつた。

更にこの感光材料を(40℃80%RH)の環境下に4週間保存後、上記と全く同様の処理を行

なつたが、経時前と全く変わらなかつた。

実施例3~9

表-2の本発明の共重合体20gと[エチルメタクリレート/アクリル酸(99/1)重量組成比]共重合体20gの樹脂を用いた他は、実施例2と同様に操作して電子写真感光体を作製した。

表-2

実施例	本発明の共重合体（重量組成比）	重量平均分子量
3	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{-(CH}_2\text{-C-CH}_2\text{-)}_{10}\text{-C-} \\   \quad \quad \quad   \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \quad \text{CH}_3 \\   \\ \text{COO(CH}_2\text{)}_6\text{CONSO}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	38,000
4	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{-(CH}_2\text{-C-CH}_2\text{-)}_{15}\text{-C-} \\   \quad \quad \quad   \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \quad \text{CH}_3 \\   \\ \text{CONSO}_2\text{C}_6\text{H}_{13} \end{array}$	25,000
5	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{-(CH}_2\text{-C-CH}_2\text{-)}_{10}\text{-C-} \\   \quad \quad \quad   \\ \text{COOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{CH}_3 \\   \\ \text{COO(CH}_2\text{)}_6\text{CONSO}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	35,000
6	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{-(CH}_2\text{-C-CH}_2\text{-)}_{10}\text{-CH-} \\   \quad \quad \quad   \quad \quad \quad   \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{CONSO}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	42,000
7	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{-(CH}_2\text{-C-CH}_2\text{-)}_{15}\text{-CH-} \\   \quad \quad \quad   \quad \quad \quad   \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{COO(CH}_2\text{)}_6\text{CONSO}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	55,000
8	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{-(CH}_2\text{-C-CH}_2\text{-)}_{10}\text{-C-} \\   \quad \quad \quad   \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \quad \text{CH}_3 \\   \\ \text{CONSO}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	40,000
9	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{-(CH}_2\text{-C-CH}_2\text{-)}_{10}\text{-C-} \\   \quad \quad \quad   \\ \text{COOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{CH}_3 \\   \\ \text{CONSO}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	8,000

これらを実施例1と同様の装置で製版した所、得られた、オフセット印刷用マスタープレートの濃度は0.9以上で面質は鮮明であつた。更に、エッチング処理して印刷機で印刷した所、一万枚印刷後の印刷物は、カブリのない、鮮明な面質であつた。

更に、この感光材料を（40℃、80%RH）の環境下で4週間放置した後、上記と全く同様の処理を行なつたが、経時前と全く変らなかつた。  
〔発明の効果〕

本発明の電子写真式平版印刷用原版は、光導電層表面の平滑性及び静電特性がいずれも良好であり、複写画像の面質が鮮明で、地カブリがなく、さらに不感脂化液で不感脂化処理した場合の水との接触角が小さくて、親水性が大きく、印刷において地汚れが発生せず、一万枚印刷しても印刷物の面質は良好で地汚れが発生しなかつた。

代理人弁理士(8107) 佐々木 清 隆  
(ほか3名)